

## 一种改性 X 型分子筛、包含改性 X 型分子筛的吸附剂、它们的制备方法和用途

### 技术领域

- 5 本发明涉及有机物的吸附分离的技术领域,更具体地涉及一种改性 X 型分子筛和包含这种改性 X 型分子筛作为活性成分的吸附剂,它们的制备方法和应用。

### 背景技术

- 10 芳烃单体是一类重要的石油化工基础原料,具有较高的产品附加值,可广泛地用于生产聚酯、农药和医药等领域。在工业生产过程中,具有多取代基的芳烃同分异构体通常以混合物的形式产出,需要经过进一步的分离才能获得高附加值单体。由于这些芳烃同分异构体具有非常接近的沸点,传统的精馏工艺无法分离提纯,因此目前工业上普遍使用  
15 选择性吸附的方法来加以分离。该技术应用较广泛的场景为从混合 C<sub>8</sub> 芳烃中分离对二甲苯。

- 利用钡离子或钡、钾离子交换的 X 型分子筛吸附剂具有选择性吸附对二甲苯的性质,通过模拟移动床工艺,将混合 C<sub>8</sub> 芳烃与吸附剂进行反复的吸附-脱附,使对二甲苯富集在吸附剂中,之后通过解吸和精  
20 馏操作,得到高纯度的对二甲苯。其中,高性能吸附剂的制备是获得高纯度对二甲苯产品的关键。

- 工业上用作对二甲苯吸附分离吸附剂的活性组元多为 X 型分子筛,将 X 型分子筛与作为粘结剂的粘土按一定比例混合均匀,经滚球成型、干燥、焙烧和阳离子交换后得到吸附剂小球。吸附容量和传质性能是评  
25 价吸附剂的重要指标,较高的吸附容量和良好的传质性能有利于获得高纯度对二甲苯产品。

US3960774 和 CN1565718A 均报道了使用包含氢氧化钠的水溶液处理吸附剂的方法,使其中的粘结剂转化为 X 沸石,提高吸附剂的吸附容量。

- 30 CN1275926A 公开了一种聚结型沸石吸附剂,使用 Si/Al 原子比为 1-1.15 的 X 沸石为原料,并用钡和钾离子进行交换,吸附剂中的可交换位点含至少 70%的钡离子和至多 30%的钾离子,该吸附剂使用高岭

土为粘结剂，并通过碱液处理使其原位晶化为 X 沸石来提高吸附剂的吸附容量。

吸附剂的选择性主要从交换离子种类和沸石性质方面进行改善。  
US3997620 使用锶和钡双金属离子交换的 X 沸石吸附剂表现出更高的  
5 对二甲苯选择性。

在现有技术中还公开了通过水蒸气处理 Y 分子筛以形成介孔和大孔孔道，目的在于提高分子筛的催化性能，但不能保障分子筛的吸附容量。

因此，在现有技术中获得的吸附剂的吸附容量和传质性能仍然不是  
10 令人完全满意的。为此，本发明要解决的技术问题是如何在产生介孔和大孔孔道同时保持较高微孔孔容，即提高吸附分离的传质效率的同时保持 X 型分子筛较高的吸附容量。

## 发明内容

15 本发明的第一目的是提供一种包含介孔和大孔孔道的改性 X 型分子筛，其制备方法和用途。该改性 X 型分子筛在对二甲苯吸附分离中表现出优异的传质性能、吸附容量和对二甲苯的分离性能。

本发明的第二目的是提供一种以所述包含介孔和大孔孔道的改性 X 型分子筛作为活性组分的吸附剂，特别地芳烃同分异构体吸附剂，其  
20 制备方法和用途。该吸附剂在对二甲苯吸附分离中表现出优异的传质性能、吸附容量和对二甲苯的分离性能。

为了实现本发明的第一目的，在第一方面，本发明提供了一种改性 X 型分子筛，其特征在于，通过氮气物理吸附法测定，其外表面积为 9.5-19 m<sup>2</sup>/g，介孔与大孔的孔容之和为总孔容的 6-18%，其中，所述的  
25 介孔是指其孔径为 10nm 至 50nm 的孔，所述的大孔是指其孔径为大于 50nm 且小于 80nm 的孔。

在第二方面，本发明提供了一种用于制备所述改性 X 型分子筛的方法，其特征在于包括如下步骤：

(1) 将 X 型分子筛置于水蒸汽气氛中进行水热处理，优选地在 250-  
30 550°C 的温度下处理至少 0.5 h，经洗涤、干燥后得到第一产物；

(2) 将在步骤(1)结束时获得的第一产物置于含有 NaOH、SiO<sub>2</sub> 和有机铵盐的水溶液中，优选地在 60-120°C 的温度下处理至少 0.5 h，经洗

涂、干燥和焙烧后得到改性 X 型分子筛。

在第三方面，本发明涉及所述改性 X 型分子筛用于吸附分离芳烃同分异构体特别地对二甲苯的用途，其特征在于，所述使用上述改性 X 型分子筛或者通过上述制备改性 X 型分子筛的方法制备得到的改性 X 型分子筛作为吸附剂。

为了实现本发明的上述第二目的，在第四方面，本发明提供了一种芳烃同分异构体吸附剂，特别地对二甲苯吸附剂，其特征在于，其包含根据上述第一方面的改性 X 型分子筛，其中所述改性 X 型分子筛的外表面积为  $9.5-19\text{m}^2/\text{g}$ ，介孔与大孔的孔容之和为总孔容的 6%-18%，所述的介孔是指其孔径为 10nm 至 50nm 的孔，所述的大孔是指其孔径为大于 50nm 且小于 80nm 的孔。根据一种优选实施方式，所述芳烃同分异构体吸附剂包含 88-95 质量%，优选地 90-94 质量%的所述改性 X 型分子筛；优选地所述芳烃同分异构体吸附剂还包含 4-11 质量%的转晶 X 型分子筛和 1-3 质量%的基质。

在第五方面，本发明提供了一种用于制备上述芳烃同分异构体吸附剂的方法，包括如下步骤：

(1) 将 X 型分子筛置于水蒸汽气氛中进行水热处理，然后进行洗涤，在干燥后得到第一产物；

(2) 将在步骤(1)中获得的第一产物置于含有 NaOH、 $\text{SiO}_2$  和有机铵盐的水溶液中进行处理，然后进行洗涤，在干燥和焙烧后得到所述的改性 X 型分子筛；

(3) 将在步骤(2)中获得的改性 X 型分子筛与粘结剂混合、成型并焙烧，得到成型体；

(4) 将在步骤(3)中所得的成型体用碱溶液处理，以对其中的粘结剂进行原位晶化，然后干燥；

(5) 对在步骤(4)中所得的产物进行钡离子交换和任选的钾离子交换，然后干燥，得到所述芳烃同分异构体吸附剂。

根据一种优选实施方式，本发明提供了一种用于制备上述芳烃同分异构体吸附剂的方法，其特征在于包括如下步骤：

(1) 将 X 型分子筛置于水蒸汽气氛中进行水热处理，在  $250-550^\circ\text{C}$  的温度下处理至少 0.5 h，然后进行洗涤、在干燥后得到第一产物；

(2) 将步骤(1)中获得的第一产物置于含有 NaOH、 $\text{SiO}_2$  和有机铵盐

的水溶液中，在 60-120℃的温度下处理至少 0.5 h，然后进行洗涤、在干燥和焙烧后得到所述的改性 X 型分子筛；

(3) 将步骤(2)中获得的改性 X 型分子筛与粘结剂进行成型、干燥和焙烧以获得成型体，所述成型体的形状优选小球；

5 (4) 将在步骤(3)结束时获得的成型体用氢氧化钠和氢氧化钾的混合溶液进行处理，以对其中的粘结剂进行原位晶化，然后干燥；

(5) 用可溶性钡盐溶液或者可溶性钡盐和可溶性钾盐的溶液对在步骤(4)获得的经干燥的成型体进行阳离子交换，然后干燥、活化。

10 在第六方面，本发明还涉及所述吸附剂用于吸附分离芳烃同分异构体，特别地对二甲苯的用途。

本发明提供的改性 X 型分子筛和包含该改性 X 型分子筛的吸附剂，在保持具有较高的吸附容量的同时，由于包含介孔和大孔孔道，具有显著改善的传质性能，能提高对芳烃同分异构体尤其对二甲苯的分离性能。

15

#### 附图说明

以下附图与随后的具体实施方式一起用于解释本申请，但绝不构成对本发明的保护范围的限制，其中：

20 图 1 为在实施例 1 的步骤(1)中使用的 X 型分子筛的介孔和大孔孔径分布曲线；

图 2 为在实施例 1 的步骤(2)中所得的改性 X 型分子筛 A 的介孔和大孔孔径分布曲线；

图 3 为在实施例 13 中实施的小型模拟移动床吸附分离的示意图。

#### 25 具体实施方式

下面对本申请的具体实施方式进行详细说明，但是需要指出的是，本申请的保护范围并不受这些具体实施方式的限制，而是由附录的权利要求书来确定。

30 在本文中所披露的任何具体数值(包括数值范围的端点)都不限于该数值的精确值，而应当理解为还涵盖了接近该精确值的值，例如在该精确值±5%范围内的所有可能的数值。并且，对于所披露的数值范围而言，在该范围的端点值之间、在端点值与范围内的具体点值之间，以及

在各具体点值之间可以任意组合而得到一个或多个新的数值范围，这些新的数值范围也应被视为在本文中具体公开。

除非另有说明，否则本文所用的术语具有与本领域技术人员通常所理解的相同的含义，如果术语在本文中有定义，且其定义与本领域的通常理解不同，则以本文的定义为准。

在本申请中，分子筛的孔容和外表面积通过氮气物理吸附法测定。

本申请中，除了明确说明的内容之外，未提到的任何事宜或事项均直接适用本领域已知的方面而无需进行任何改变。而且，本文描述的任何实施方式均可以与本文描述的一种或多种其他实施方式自由结合，由此形成的技术方案或技术思想均视为本申请原始公开或原始记载的一部分，而不应被视为是本文未曾披露或预期过的新内容，除非本领域技术人员认为这种结合明显不合理。

在本文中提及的所有专利和非专利文献，包括但不限于教科书和期刊文章等，均通过引用方式全文并入本文中。

发明人认为，吸附容量和介孔孔道对于使 X 型分子筛保持较高的分离性能缺一不可。不局限于具体理论，发明人令人惊讶地发现，通过在温度较高的水蒸汽气氛中处理 X 型分子筛，使其骨架结构发生少量破坏，再将其骨架结构已被少量破坏的 X 型分子筛置于包含 NaOH、SiO<sub>2</sub> 和有机铵盐的碱性溶液中进行处理，对被部分破坏的 X 型分子筛进行修复，同时由有机铵盐形成的有机胺物质进入介孔孔道占位，阻断该位置晶体生长，从而在形成介孔和大孔孔道的同时可保持较高微孔孔容。这种介孔和大孔孔道的形成则有利于改善 X 型分子筛的传质性能，较高的微孔孔容可保障 X 型分子筛的吸附容量，从而提高对芳烃同分异构体，尤其对二甲苯的分离性能。根据本发明的改性 X 型分子筛的制备方法，通过使在步骤(1)中的高温水蒸汽处理与在步骤(2)中拥含有 NaOH、SiO<sub>2</sub> 和有机铵盐的碱性水溶液处理的改性步骤相结合，使得可以得到改性 X 型分子筛，其具有较高的吸附容量且传质性能得到显著提高。

如上所述，本发明提供了一种改性 X 型分子筛，通过氮气物理吸附法测定，其外表面积为 9.5-19m<sup>2</sup>/g，优选 10-18m<sup>2</sup>/g，例如 11m<sup>2</sup>/g、12m<sup>2</sup>/g、13m<sup>2</sup>/g、14m<sup>2</sup>/g、15m<sup>2</sup>/g、16m<sup>2</sup>/g 或 17m<sup>2</sup>/g；介孔与大孔的孔容之和为总孔容的 6%-18%，优选 8%-15%，更优选 10.5%-15%；无定

形物种含量为 2-12 质量%，优选 2.5-10.0 质量%，更优选 3.0-8.0 质量%，例如 4.0 质量%、5 质量%、6 质量%或 7 质量%；其中，所述的介孔是指其孔径为 10nm 至 50nm 的孔，所述的大孔是指其孔径为大于 50nm 且小于 80nm 的孔。优选地，所述改性 X 型分子筛的微孔孔容为 0.290-0.340 g/ml，优选 0.300-0.330 g/ml，总孔容为 0.340-0.390 g/ml，  
5 优选 0.350-0.380 g/ml，其中所述微孔是指在 X 型分子筛中其孔径为小于 2nm 的孔。

根据一种优选的实施方式，在所述改性 X 型分子筛中， $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比为 2.21-2.55，例如 2.25、2.3、2.4 或 2.5，优选为 2.25-2.4。

10 根据一种优选的实施方式，所述改性 X 型分子筛的粒径为  $0.6\mu\text{m}$  -  $2.5\mu\text{m}$ ，例如  $0.8\mu\text{m}$ 、 $0.9\mu\text{m}$ 、 $1.0\mu\text{m}$ 、 $1.2\mu\text{m}$ 、 $1.4\mu\text{m}$ 、 $1.6\mu\text{m}$ 、 $1.8\mu\text{m}$ 、 $2.0\mu\text{m}$ 、 $2.2\mu\text{m}$ 、 $2.4\mu\text{m}$  或  $2.5\mu\text{m}$ ，优选  $0.8\mu\text{m}$  -  $1.5\mu\text{m}$ 。

根据一种优选的实施方式，所述改性 X 型分子筛包含的阳离子为 Na，或者包含的阳离子为 Na 和 K。

15 本发明还提供了一种用于制备上述改性 X 型分子筛的方法，包括如下步骤：

(1) 将 X 型分子筛置于水蒸汽气氛中，于  $250\text{-}550^\circ\text{C}$  的温度下处理至少 0.5 h，经洗涤、干燥后得到第一产物；

(2) 将在步骤(1)获得的第一产物置于含有 NaOH、 $\text{SiO}_2$  和有机铵盐  
20 的水溶液中，在  $60\text{-}120^\circ\text{C}$  的温度下处理至少 0.5 h，经洗涤、干燥和焙烧后得到所述的改性 X 型分子筛。

根据一种优选的实施方式，在所述制备改性 X 型分子筛的方法的步骤(1)中所用的 X 型分子筛的  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比为 2.0-2.5，例如 2.2、2.3 或 2.4，粒径为  $0.6\text{-}2.5\mu\text{m}$ ，例如为  $0.8\mu\text{m}$ 、 $0.9\mu\text{m}$ 、 $1.0\mu\text{m}$ 、 $1.2\mu\text{m}$ 、  
25  $1.4\mu\text{m}$ 、 $1.6\mu\text{m}$ 、 $1.8\mu\text{m}$ 、 $2.0\mu\text{m}$ 、 $2.2\mu\text{m}$ 、 $2.4\mu\text{m}$  或  $2.5\mu\text{m}$ 。进一步优选地，所用 X 型分子筛的  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比为 2.25-2.40，粒径为  $0.8\text{-}1.5\mu\text{m}$ 。

根据一种优选的实施方式，在所述制备方法的步骤(1)中所使用的水蒸汽气氛包括水蒸汽和惰性气体，或水蒸汽和空气，其中所述的惰性  
30 气体优选为氮气、二氧化碳、氩气等。水蒸汽气氛的温度优选为  $300\text{-}500^\circ\text{C}$ ；水蒸汽气氛中水蒸汽分压优选为 0.6-1.0bar，如 0.7bar，0.8bar 和 0.9bar；优选地，处理时间为至少 1 h、优选至少 2 h、至少 3 h，例

如 4 h、5 h、6 h，且至多 50 h、至多 40 h、至多 30 h、优选至多 20 h、优选至多 10 h。

根据一种优选的实施方式，在所述制备改性 X 型分子筛的方法的步骤(1)中，X 型分子筛使用去离子水进行洗涤，优选地，使用的去离子水的体积与 X 型分子筛的体积比为至少 3:1，优选 20:1 至 5:1；并且  
5 在 60-130°C 的温度下干燥 1-20h，优选 2-15h。

根据一种优选的实施方式，在所述制备改性 X 型分子筛的方法的步骤(2)中所使用的含有 NaOH、SiO<sub>2</sub> 和有机铵盐的水溶液中，NaOH 浓度为 1.0-2.0 mol/L，优选为 1.2-1.8 mol/L，更优选 1.4-1.6 mol/L；SiO<sub>2</sub>  
10 浓度为 5.0-20.0 g/L，优选为 6.0-18.0 g/L，更优选 8.0-16.0 g/L；有机铵盐浓度为 0.0005-0.05 mol/L，例如 0.003 mol/L、0.005 mol/L、0.01 mol/L、0.013 mol/L、0.018 mol/L、0.023 mol/L、0.028 mol/L、0.033 mol/L、0.038 mol/L、0.043 mol/L、0.048 mol/L，优选为 0.001-0.04 mol/L，更优选 0.008-0.03 mol/L。所述含有 NaOH、SiO<sub>2</sub> 和有机铵盐的水溶液与所述第  
15 一产物的比值为 2-5:1，优选 3-4:1，其中，所述的含有 NaOH、SiO<sub>2</sub> 和有机铵盐的水溶液以毫升计，所述的第一产物以克计。优选地，所述第一产物在含有 NaOH、SiO<sub>2</sub> 和有机铵盐的水溶液中的处理时间为至少 1h，优选至少 1.5h，优选至少 3 h，且至多 50h，优选至多 40h、30h、20h 或者 15h，处理温度为 60-120°C，优选 70-100°C，更优选 80-90°C。

20 根据一种优选的实施方式，在所述制备改性 X 型分子筛的方法的步骤(2)中，经上述水溶液处理的产物使用去离子水进行洗涤直至去离子水的 pH 值小于 10，并且在 60-130°C，优选 70-120°C 的温度下干燥 1-20h，优选 2-15h。

根据一种优选的实施方式，所述制备改性 X 型分子筛的方法的步骤(2)中使用的有机铵盐的总碳数为 9-25，优选为 11-20，优选地包含一个或多个 C3-20 烷基，例如十二烷基三甲基氯化铵、十四烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基氯化铵、十八烷基三甲基氯化铵等。

根据一种优选的实施方式，所述制备改性 X 型分子筛的方法的步骤(2)中进行的焙烧为多 n 段焙烧，其中  $n \geq 4$ ，例如 n=5、6、7 等；所述  
30 的多段焙烧，每一段恒温时间  $\geq 1.0h$ ，例如 1.5h，2h，3h，4h 等，每一段的最高温度不超过 550°C，例如 530°C，500°C，450°C。

在所述制备改性 X 型分子筛的方法的步骤(1)中进行的水蒸汽处理

产生无定形物种；在步骤(2)中用含有 NaOH、SiO<sub>2</sub> 和有机铵盐的水溶液处理时，所述无定形物种不会被全部晶化为 X 型分子筛，残留了少量的无定形物种，并且在步骤(2)的焙烧过程中有机胺燃烧产生的局部高温对分子筛结构产生部分破坏，再次形成无定形物种。

- 5        无定形物种含量的测定方法：采用氮气物理吸附测得的 X 型分子筛和改性 X 型分子筛的微孔孔容分别为  $V_1$  和  $V_2$ ，无定型物种含量为  $100\% - V_2/V_1$ 。

本发明还提供一种芳烃同分异构体吸附剂，特别地 C<sub>8</sub> 芳烃吸附剂，优选地对二甲苯吸附剂，其包含上述改性 X 型分子筛，更优选地其包含 88-95 质量%的上述改性 X 型分子筛、4-11 质量%的转晶 X 型分子筛和 1-3 质量%的基质，通过氮气物理吸附法测定，所述改性 X 型分子筛的外表面积为 9.5-19m<sup>2</sup>/g，介孔与大孔的孔容之和为总孔容的 6%-18%，其中，所述的介孔是指其孔径为 10nm 至 50nm 的孔，所述的大孔是指其孔径为大于 50nm 且小于 80nm 的孔。通过甲苯动态吸附法测定所述芳烃同分异构体吸附剂的吸附容量为 175-186 mg/g，优选 177-184 mg/g。

所述转晶 X 型分子筛是指，在制备该吸附剂过程中，使用碱溶液如氢氧化钠和氢氧化钾混合溶液对经焙烧的包含粘结剂和改性分子筛的成型体进行原位晶化处理后所获得的晶化分子筛部分。

- 20        根据本申请，所述基质可以为粘结剂，例如可以选自高岭土、地开石、珍珠石、耐火石、埃洛石、水云母、蒙脱石，或者它们的组合。

作为本发明的第二目的，本发明提供了一种用于制备上述芳烃同分异构体吸附剂的方法，包括如下步骤：

- 25        (1) 将 X 型分子筛置于水蒸汽气氛中进行水热处理，然后在洗涤、干燥后得到第一产物；

(2) 将在步骤(1)中获得的第一产物置于含有 NaOH、SiO<sub>2</sub> 和有机铵盐的水溶液中进行处理，然后在洗涤、干燥和焙烧后得到所述的改性 X 型分子筛；

- 30        (3) 将在步骤(2)中获得的改性 X 型分子筛与粘结剂混合、成型并焙烧，得到成型体；

(4) 将在步骤(3)中所得的成型体用碱溶液处理，以对其粘结剂进行原位晶化，然后干燥；

(5) 对在步骤(4)中所得的产物进行钡离子交换和任选的钾离子交换, 然后干燥, 得到所述芳烃同分异构体吸附剂。

在所述制备吸附剂的方法的步骤(3)中, 所述的成型可以通过各种本领域常用的成型方法实现, 本申请对此并没有严格的限制。

5 特别地, 本发明还提供了一种用于制备所述芳烃同分异构体吸附剂, 特别地  $C_8$  芳烃吸附剂, 优选地对二甲苯吸附剂的方法, 其特征在于包括如下步骤:

(1) 将 X 型分子筛置于水蒸汽气氛中进行水热处理, 在 250-550°C 的温度下处理至少 0.5 h, 然后进行洗涤、在干燥后得到第一产物;

10 (2) 将步骤(1)中获得的第一产物置于含有 NaOH、 $SiO_2$  和有机铵盐的水溶液中, 在 60-120°C 的温度下处理至少 0.5 h, 然后进行洗涤、在干燥和焙烧后得到所述的改性 X 型分子筛;

(3) 将步骤(2)中获得的改性 X 型分子筛与粘结剂混合均匀, 进行成型、干燥和焙烧, 以获得成型体, 所述成型体的形状优选小球;

15 (4) 将步骤(3)结束时获得的成型体用氢氧化钠和氢氧化钾的混合溶液进行处理, 以对其中的粘结剂进行原位晶化, 然后干燥;

(5) 用可溶性钡盐溶液或者钡和可溶性钾盐的溶液对在步骤(4)获得的经干燥的成型体进行阳离子交换, 然后干燥、活化。

根据一种优选的实施方式, 在所述制备吸附剂的方法的步骤(1)中  
20 所用 X 型分子筛的  $SiO_2/Al_2O_3$  摩尔比为 2.0-2.5, 例如 2.2、2.3 或 2.4, 粒径为 0.6-2.5  $\mu m$ , 例如为 0.8  $\mu m$ 、0.9  $\mu m$ 、1.0  $\mu m$ 、1.2  $\mu m$ 、1.4  $\mu m$ 、1.6  $\mu m$ 、1.8  $\mu m$ 、2.0  $\mu m$ 、2.2  $\mu m$ 、2.4  $\mu m$  或 2.5  $\mu m$ 。进一步优选地, 所用 X 型分子筛的  $SiO_2/Al_2O_3$  摩尔比为 2.25-2.40, 粒径为 0.8-1.5  $\mu m$ 。

根据一种优选的实施方式, 在所述制备吸附剂的方法的步骤(1)中  
25 所使用的水蒸汽气氛包括水蒸汽和惰性气体或空气。所述的惰性气体优选为氮气、二氧化碳、氩气等。水蒸汽气氛中水蒸汽分压优选为 0.6-1.0bar, 如 0.7bar, 0.8bar 和 0.9bar; 优选地, 处理时间为至少 1 h、优选至少 2 h、至少 3 h, 例如 4 h、5 h, 6 h, 且至多 50 h、至多 40 h、至多 30 h、优选至多 20 h、优选至多 10 h。

30 根据一种优选的实施方式, 在所述制备吸附剂的方法的步骤(1)中, X 型分子筛使用去离子水进行洗涤, 优选地, 使用的去离子水的体积与 X 型分子筛的体积比为至少 3:1, 优选 20:1 至 5:1; 并且在 60-130°C 的

温度下干燥 1-20h, 优选 2-15h。

根据一种优选的实施方式, 在所述制备吸附剂的方法的步骤(2)中所使用的含有 NaOH、SiO<sub>2</sub> 和有机铵盐的水溶液中, NaOH 浓度为 1.0-2.0 mol/L, 优选为 1.2-1.8 mol/L, 更优选 1.4-1.6 mol/L; SiO<sub>2</sub> 浓度为 5.0-20.0 g/L, 优选为 6-18 g/L, 更优选 8-16 g/L; 有机铵盐浓度为 0.0005-0.05 mol/L, 例如 0.001 mol/L、0.003 mol/L、0.005 mol/L、0.01 mol/L、0.013 mol/L、0.018 mol/L、0.023 mol/L、0.028 mol/L、0.033 mol/L、0.038 mol/L、0.043 mol/L、0.048 mol/L, 优选为 0.001-0.04 mol/L, 更优选 0.01-0.03 mol/L。所述含有 NaOH、SiO<sub>2</sub> 和有机铵盐的水溶液与所述第一产物的比值为 2-5:1, 如 3:1 或 4:1, 其中, 所述的含有 NaOH、SiO<sub>2</sub> 和有机铵盐的水溶液以毫升计, 所述的第一产物以克计。优选地, 所述第一产物在含有 NaOH、SiO<sub>2</sub> 和有机铵盐的水溶液中的处理时间为至少 1h, 优选至少 1.5h, 优选至少 3 h, 且至多 50h, 优选至多 40h、30h、20h 或者 15h。

根据一种优选的实施方式, 在所述制备吸附剂的方法的步骤(2)中, 经处理的产物使用去离子水进行洗涤直至去离子水的 pH 值小于 10, 并且在 60-130°C 的温度下干燥 1-20h, 优选 2-15h。

根据一种优选的实施方式, 所述制备吸附剂的方法的步骤(2)中使用的有机铵盐的总碳数为 9-25, 优选为 11-20, 优选地包含一个或多个 C3-20 烷基, 例如十二烷基三甲基氯化铵、十四烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基氯化铵、十八烷基三甲基氯化铵等。

根据一种优选的实施方式, 所述制备吸附剂的方法的步骤(2)中进行的焙烧为多段焙烧, 优选地焙烧段数为  $n \geq 4$ , 例如  $n=5$ 、6、7 等; 所述的多段焙烧, 每一段恒温时间  $\geq 1.0h$ , 例如 1.5h, 2h, 3h, 4h 等, 每一段的最高温度不超过 550°C, 例如 530°C, 500°C, 400°C。

根据一种优选的实施方式, 在所述制备吸附剂的方法的步骤(3)中, 所述的改性 X 型分子筛与粘结剂的质量比为 88-95:5-12, 例如 89:11、90:10、91:9、92:8、93:7、94:6。

根据一种优选的实施方式, 在所述制备吸附剂的方法的步骤(3)中, 所述成型是滚球成型, 包括使 X 型分子筛与粘结剂混合得到的成型粉料在滚动盘中逐渐聚集长大, 滚球时不断地喷水, 以使球体表面润湿, 粘附粉料。

根据一种优选的实施方式，在所述制备吸附剂的方法的步骤(3)中，所述成型是滚球成型，其中用于滚动成球的水的加入量为固体粉料总量的 6-22 质量%，例如为 7 质量%、8 质量%、9 质量%、10 质量%、11 质量%、12 质量%、13 质量%、16 质量%、17 质量%、18 质量%、  
5 19 质量%和 20 质量%。

根据一种优选的实施方式，在所述制备吸附剂的方法的步骤(3)中，所用粘结剂选自高岭土、地开石、珍珠石、耐火石、埃洛石、水云母、蒙脱石，或者它们的组合。进一步优选地，所用粘结剂中含 75-95 质量%的高岭土和 5-15 质量%的埃洛石，采用该组成的粘结剂在步骤 (4)  
10 的原位晶化时可以更好地转晶为 X 型分子筛，从而提高吸附剂的吸附容量和分离性能。

根据一种优选的实施方式，在所述制备吸附剂的方法的步骤(3)中，所述干燥的温度为 80-150°C，例如为 90°C、100°C、110°C、120°C、130°C 或 140°C；所述干燥的时间为 0.5-20.0 h，例如为 1.0 h、2.0 h、3.0 h、  
15 4.0 h、5.0 h、6.0 h、9.0 h、12.0 h。

根据一种优选的实施方式，在所述制备吸附剂的方法的步骤(3)中，所述焙烧的温度为 500-700°C，例如为 500°C、520°C、540°C、560°C、580°C、600°C、620°C、640°C、660°C、680°C或 700°C；所述焙烧的时间为 0.5-6.0 h，例如为 0.5 h、1.0 h、1.5 h、2.0 h、2.5 h、3.0 h、3.5 h、  
20 4.0 h、4.5 h、5.0 h、5.5 h 或 6.0 h。

根据一种优选的实施方式，在所述制备吸附剂的方法的步骤(4)中，原位晶化处理的温度为 80-100°C，例如 85°C、90°C、95°C，原位晶化处理时间为 1.5-6.0 h，例如为 1.5 h、2.0 h、2.5 h、3.0 h、3.5 h、4.0 h、4.5 h、5.0 h、5.5 h 或 6.0 h。

25 根据一种优选的实施方式，在所述制备吸附剂的方法的步骤(4)的所述碱溶液处理中，碱溶液与小球的液固体积比为 1.2-4.0 : 1，例如为 1.2 : 1、1.4 : 1、1.6 : 1、1.8 : 1、2.0 : 1、2.2 : 1、2.4 : 1、2.6 : 1、2.8 : 1 或 3.0 : 1，优选为 2.0-3.0 : 1。

根据一种优选的实施方式，在所述制备吸附剂的方法的步骤(4)中，  
30 所述混合溶液中氢氧根离子浓度为 0.1-2.0 摩尔/升，优选 0.3-1.8 摩尔/升，更优选 0.5-1.5 摩尔/升；K/(Na+K)摩尔比为 0.1-0.6，例如 0.2、0.3、0.4、0.5。

所述制备对二甲苯吸附剂的方法的步骤(5)中, 用可溶性钡盐和可溶性钾盐的混合溶液对在步骤(4)中获得的小球进行阳离子交换; 或用可溶性钡盐或可溶性钾盐的溶液分别对在步骤(4)中获得的小球进行阳离子交换, 使其中所含的 X 型分子筛的至少部分阳离子位被  $\text{Ba}^{2+}$  和/或  $\text{K}^{+}$  占据。优选地, 所用交换液中的阳离子( $\text{Ba}^{2+}$ 和/或  $\text{K}^{+}$ )的总摩尔数与分子筛中  $\text{Na}^{+}$ 的摩尔数之比, 即交换比为 1.5-3.0 : 1。

不局限于具体理论, 申请人认为, 步骤(5)的阳离子交换处理可以使钡离子或钡离子及钾离子与改性 X 型分子筛骨架中的氧离子发生配位, 使改性 X 型分子筛超笼中产生对称性为  $\text{D}_2$  群的高 PX 选择性吸附力场, 使所得吸附剂具备更高分离性能。

根据一种优选实施方式, 在步骤(5)中仅进行钡离子交换, 所述钡离子交换用可溶性钡盐的溶液进行, 所述可溶性钡盐优选选自氯化钡、硝酸钡, 或者它们的组合。

根据一种优选实施方式, 在步骤(5)中先进行钡离子交换再进行钾离子交换, 或者先进行钾离子交换再进行钡离子交换, 所述钡离子交换用可溶性钡盐的溶液进行, 所述可溶性钡盐优选选自氯化钡、硝酸钡, 或者它们的组合; 所述钾离子交换用可溶性钾盐溶液进行, 所述可溶性钾盐优选选自氯化钾、硝酸钾, 或者它们的组合。

根据一种优选实施方式, 在步骤(5)中用包含可溶性钡盐和可溶性钾盐的混合溶液同时进行钡离子和钾离子交换, 所述可溶性钡盐和可溶性钾盐的选择如上所述。

根据一种优选的实施方式, 步骤(5)的所述钡离子交换和任选的钾离子交换的条件包括: 温度为 60-97°C, 例如为 65 °C、70 °C、75 °C、80 °C、85 °C、90 °C或 95 °C, 优选 80-95°C, 时间为 2.0-48.0 h, 例如为 2.0 h、6.0 h、10.0 h、14.0 h、18.0 h、22.0 h、26.0 h、30.0 h、h、34.0 h、38.0 h、42.0 h、46.0 h、48.0 h, 优选 12.0-36.0 h。

根据一种优选的实施方式, 步骤(5)的离子交换中所述钡盐溶液、钾盐溶液和钡盐钾盐混合溶液的体积空速各自独立地为 1.0-20.0  $\text{h}^{-1}$ , 例如为 1.0  $\text{h}^{-1}$ 、2.0  $\text{h}^{-1}$ 、3.0  $\text{h}^{-1}$ 、4.0  $\text{h}^{-1}$ 、5.0  $\text{h}^{-1}$ 、6.0  $\text{h}^{-1}$ 、7.0  $\text{h}^{-1}$ 、8.0  $\text{h}^{-1}$ 、9.0  $\text{h}^{-1}$ 、10.0  $\text{h}^{-1}$ 、12.0  $\text{h}^{-1}$ 、14.0  $\text{h}^{-1}$ 、16.0  $\text{h}^{-1}$ 、18.0  $\text{h}^{-1}$ 或 20.0  $\text{h}^{-1}$ , 优选 1.0-10.0  $\text{h}^{-1}$ 。

根据一种优选的实施方式, 步骤(5)的离子交换后的产物经干燥得

到所述基于改性 X 型分子筛的吸附剂,所述干燥的温度优选 60-130℃,优选 70-120℃,干燥时间为 1.0-24.0 h,优选为 3-15h。

根据一种优选的实施方式,步骤(5)中经阳离子交换的小球使用去离子水进行洗涤,其中去离子水的体积数与分子筛的体积数的比为 3-20,优选 5-15,更优选 6-12。

根据一种优选的实施方式,步骤(5)中活化在 50-120℃,优选 60-100℃的氮气气氛下进行 5-30 h,优选 10-24 h。

下面通过实施例进一步说明本发明,但本发明并不限于此。

X 型分子筛样品的外表面积和孔容使用来自美国 Micromeritics 公司的 ASAP 2020 型物理吸附仪进行测试。测试前,X 型分子筛样品在 300-450℃和真空( $<10^{-2}$ Pa)条件下脱气 6-16h,优选在 300℃下脱气 10.0 h,氮气物理吸附在 77K 的条件下进行。使用 t-plot 法确定 X 型分子筛样品的微孔孔容  $V_1$ ,介孔和大孔孔容之和为在  $P/P_0=0.99$  时的总孔容  $V$  减去微孔孔容  $V_1$  的差值, $P$  为测试时压强, $P_0$  为 0.1MPa。

分子筛的元素化学组成采用 X 射线荧光光谱法(XRF)表征,使用仪器为岛津 XRF-1800 型 X 射线荧光光谱仪。根据特征 X 射线荧光的波长与原子序数的相对对应关系进行 BaO、 $K_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $Al_2O_3$  和  $SiO_2$  的定性分析,根据 X 射线荧光的波长处峰强度和标准样品的对比即可进行 BaO、 $K_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $Al_2O_3$  和  $SiO_2$  的定量分析,分子筛的  $SiO_2/Al_2O_3$  摩尔比为  $SiO_2$  和  $Al_2O_3$  的相对质量计算而得。

分子筛晶粒尺寸的信息通过 FE-SEM 照片进行表征,使用仪器为日本 Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜,选取  $10.0\ \mu m \times 10.0\ \mu m$  范围内晶粒尺寸进行测量计算,测定晶粒尺寸为所有晶粒尺寸的平均值。

动态脉冲试验装置测定所述 X 型分子筛和所述包含 X 型分子筛的吸附剂的分离性能。

吸附剂的吸附容量测定方法为:在 35℃下,使携带甲苯的氮气(甲苯分压为 0.05 MPa)与一定质量的吸附剂接触,直到甲苯达到吸附平衡。根据甲苯吸附前后吸附剂的质量差计算出被测吸附材料的吸附容量。由于甲苯和对二甲苯的动力学直径接近,且都可以在 X 型分子筛微孔孔道中吸附,因此,对二甲苯在 X 型分子筛中的吸附容量值与通过甲苯测量的吸附容量值具有正相关性。

所述动态脉冲试验装置由进料系统、吸附柱、加热炉、压力控制阀

等组成。吸附柱为  $\Phi 6 \times 1800$  毫米的不锈钢管，吸附材料装量为 50 毫升。吸附柱下端入口与进料和氮气系统相连，上端出口接压力控制阀，再与流出物收集器连接。实验所用解吸剂为 30 体积%的对二乙苯(PDEB)和 70 体积%的正庚烷。脉冲进料液组成为各占 5 体积%的乙苯(EB)、对二甲苯(PX)、间二甲苯(MX)、邻二甲苯(OX)、正壬烷(NC9)和 75 体积%的解吸剂。

在动态脉冲试验评价之前需要对 X 型分子筛样品进行离子交换，具体步骤为：将粉末状分子筛在 25MPa 压力下压片成型，经破碎、过筛后得到 300-850 $\mu\text{m}$  的颗粒。使用 0.18mol/L 氯化钡和 0.07mol/L 氯化钾混合溶液进行离子交换，离子交换在柱式容器中进行，交换温度为 90 $^{\circ}\text{C}$ ，时间为 8h，离子交换的液体体积空速为 6 $\text{h}^{-1}$ 。

吸附选择性的测定方法为：将称量的粒径为 300-850 $\mu\text{m}$  的被测吸附剂装入吸附柱震实，在氮气气氛中于 160-190 $^{\circ}\text{C}$ 脱水活化；再通入解吸剂排除系统中的气体。将系统压力升至 0.8MPa，温度升至 177 $^{\circ}\text{C}$ ，停止通入解吸剂，以 1.0 $\text{h}^{-1}$  的体积空速通入 8 毫升脉冲进料液，之后以 1.5 $\text{h}^{-1}$  的体积空速通入解吸剂，每隔 2 分钟取 3 滴脱附液样品，用气相色谱分析。以脱附用解吸剂体积为横坐标，NC9、EB、PX、MX 和 OX 各组分浓度为纵坐标，绘制出上述各组分的脱附曲线。其中，NC9 不被吸附，可作为示踪剂来获得吸附系统的死体积。将示踪剂半峰宽的中点作为零点，测定 EB、PX、MX、OX 各组分半峰宽中点到零点的净保留体积 R，任意组分的净保留体积与吸附平衡时的分配系数成正比，反映了各组分与吸附材料间的作用力，两组分净保留体积之比即为选择性  $\beta$ ，例如，PX 的净保留体积与 EB 的净保留体积之比即为吸附材料对于 PX 和 EB 吸附性能之比，为 PX 相对于 EB 的吸附选择性，记为  $\beta_{\text{P/E}}$ 。使用 PX 的半高峰宽  $W_{1/2}$  表示传质性能， $W_{1/2}$  越小，意味着传质性能越好。

本发明制备的吸附剂适用于芳烃异构体的液相吸附分离过程，特别是从邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯和乙苯混合物中吸附分离对二甲苯。所述液相吸附分离可使用多柱串联方式，也可使用借助旋转阀或电磁阀组实现的模拟移动床进行。吸附分离的操作压力为 0.3-1.5MPa，操作温度为 120-180 $^{\circ}\text{C}$ 。

下面通过实施例进一步说明本发明，但本发明并不限于此。以下实

实施例和对比例中，在没有特别说明的情况下，使用的各种试剂和原料均为市售产品。

## 实施例 1

### 5 制备改性 X 型分子筛

(1)将 100g X 型分子筛( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比为 2.43, 粒径为  $1.0\mu\text{m}$ , 微孔孔容为  $0.335\text{g/mL}$ , 总孔容为  $0.351\text{g/mL}$ , 介孔与大孔的孔容之和为总孔容的 4.6%, 外表面积为  $5.5\text{m}^2/\text{g}$ , 孔径分布见附图(1))置于水蒸汽分压为 0.7bar 的水蒸汽与空气混合的水蒸汽气氛中, 于  $300^\circ\text{C}$  的温度  
10 下处理 5h, 然后使用去离子水进行洗涤, 并且在  $110^\circ\text{C}$  的温度下干燥 5h, 得到第一产物。

(2)将 60g 步骤(1)所得的第一产物置于 200mL 其 NaOH 浓度为  $1.2\text{mol/L}$ 、 $\text{SiO}_2$  浓度为  $8.0\text{g/L}$ 、十六烷基三甲基氯化铵浓度为  $0.003\text{mol/L}$  的碱性溶液中, 于  $95^\circ\text{C}$  的温度下处理 3.0h, 用去离子水洗涤至 pH 值  
15 小于 10, 在  $100^\circ\text{C}$  的温度下干燥 5h 后, 再经过在  $200^\circ\text{C}$  恒温 1.5h、在  $300^\circ\text{C}$  恒温 1.5h、在  $400^\circ\text{C}$  恒温 1.5h、在  $550^\circ\text{C}$  恒温 3.0h 的焙烧后得到改性 X 型分子筛样品 A。

由氮气物理吸附测得改性 X 型分子筛样品 A 的外表面积为  $10.3\text{m}^2/\text{g}$ , 微孔孔容为  $0.324\text{g/mL}$ , 总孔容为  $0.355\text{g/mL}$ , 介孔与大孔  
20 的孔容之和占总孔容的比例为 8.7%, 无定形物种含量为 3.3 质量%, 孔径分布见附图(2)。

将改性 X 型分子筛 A 在 25MPa 压力下压片成型, 经破碎、过筛后得到  $300\text{-}850\mu\text{m}$  的颗粒。使用  $0.18\text{mol/L}$  氯化钡和  $0.07\text{mol/L}$  氯化钾混合溶液在柱式容器中进行离子交换, 交换温度为  $90^\circ\text{C}$ , 离子交换在柱  
25 式容器中进行, 时间为 8h, 离子交换的液体体积空速为  $6\text{h}^{-1}$ , 然后抽滤并用 2000 mL 去离子水洗涤所得产物, 于  $90^\circ\text{C}$  干燥 12.0 h。使用脉冲试验评价改性 X 型分子筛样品 A 的吸附选择性和 PX 半高峰宽, 结果见表 1。

### 30 实施例 2

同实施例 1 的方法制备和评价, 不同的是步骤(1)中将 X 型分子筛置于水蒸汽分压为 0.9bar 的水蒸汽与氮气混合的水蒸汽气氛中, 于

500°C的温度下处理 2h。得到改性 X 型分子筛样品 B。

由氮气物理吸附测得改性 X 型分子筛样品 B 的外表面积为 10.4m<sup>2</sup>/g，微孔孔容为 0.307 g/mL，总孔容为 0.343 g/mL，介孔与大孔的孔容之和占总孔容的比例为 10.5%，无定形物种含量为 8.4 质量%。

5 吸附选择性和 PX 半高峰宽见表 1。

**实施例 3-1**

同实施例 1 的方法制备和评价，不同的是步骤(2)中使用 NaOH 浓度为 1.6mol/L、SiO<sub>2</sub> 浓度为 12.0g/L、十二烷基三甲基氯化铵浓度为 10 0.01mol/L 的碱性溶液处理步骤(1)所得第一产物。得到改性 X 型分子筛样品 C-1。

由氮气物理吸附测得改性 X 型分子筛样品 C 的外表面积为 12.6m<sup>2</sup>/g，微孔孔容为 0.327 g/mL，总孔容为 0.365g/mL，介孔与大孔的孔容之和占总孔容的比例为 10.4%，无定形物种含量为 2.4 质量%。

15 吸附选择性和 PX 半高峰宽见表 1。

**实施例 3-2**

同实施例 1 的方法制备和评价，不同的是步骤(2)中使用 NaOH 浓度为 1.6mol/L、SiO<sub>2</sub> 浓度为 12.0g/L、十二烷基三甲基氯化铵浓度为 20 0.03mol/L 的碱性溶液处理步骤(1)所得第一产物。得到改性 X 型分子筛样品 C-2。

由氮气物理吸附测得改性 X 型分子筛样品 C-2 的外表面积为 13.2m<sup>2</sup>/g，微孔孔容为 0.322 g/mL，总孔容为 0.375g/mL，介孔与大孔的孔容之和占总孔容的比例为 14.1%，无定形物种含量为 2.6 质量%。

25 吸附选择性和 PX 半高峰宽见表 1。

**对比例 3-3**

同实施例 1 的方法制备和评价，不同的是步骤(2)中使用 NaOH 浓度为 1.6mol/L、SiO<sub>2</sub> 浓度为 12.0g/L、十二烷基三甲基氯化铵浓度为 30 0mol/L 的碱性溶液处理步骤(1)所得第一产物。得到改性 X 型分子筛样品 C-3。

由氮气物理吸附测得改性 X 型分子筛样品 C-3 的外表面积为 5.8

m<sup>2</sup>/g, 微孔孔容为 0.325g/mL, 总孔容为 0.344g/mL, 介孔与大孔的孔容之和占总孔容的比例为 5.5%, 无定形物种含量为 3.0 质量%。

吸附选择性和 PX 半高峰宽见表 1。

#### 5 实施例 4

同按实施例 1 的方法制备和评价, 不同的是步骤(2)中 100°C干燥 5h 后, 再经在 150°C恒温 1.0h、在 260°C恒温 1.0h、在 380°C恒温 1.0h、在 450°C恒温 1.0h、在 550°C恒温 4.0h 的焙烧后得到改性 X 型分子筛样品 D。

- 10 由氮气物理吸附测得改性 X 型分子筛样品 D 的外表面积为 16.8m<sup>2</sup>/g, 微孔孔容为 0.325 g/mL, 总孔容为 0.377 g/mL, 介孔与大孔的孔容之和占总孔容的比例为 13.9%, 无定形物种含量为 3.0 质量%。

吸附选择性和 PX 半高峰宽见表 1。

#### 15 实施例 5

同按实施例 1 的方法制备和评价, 不同的是步骤(2)中使用 400mLNaOH 浓度为 1.2mol/L、SiO<sub>2</sub> 浓度为 8.0g/L、十六烷基三甲基氯化铵浓度为 0.003mol/L 的碱性溶液处理步骤(1)所得第一产物。得到改性 X 型分子筛样品 E。

- 20 由氮气物理吸附测得改性 X 型分子筛样品 E 的外表面积为 11.2m<sup>2</sup>/g, 微孔孔容为 0.320 g/mL, 总孔容为 0.354 g/mL, 介孔与大孔的孔容之和占总孔容的比例为 9.6%, 无定形物种含量为 4.5 质量%。

吸附选择性和 PX 半高峰宽见表 1。

#### 25 实施例 6

同按实施例 1 的方法制备和评价, 不同的是在步骤(2)中经 200°C恒温 1.5h、300°C恒温 1.5h、550°C恒温 3.0h 的焙烧后得到改性 X 型分子筛样品 F。

- 30 由氮气物理吸附测得改性 X 型分子筛样品 F 的外表面积为 15.6m<sup>2</sup>/g, 微孔孔容为 0.307 g/mL, 总孔容为 0.360 g/mL, 介孔与大孔的孔容之和占总孔容的比例为 14.7%, 无定形物种含量为 8.3 质量%。

吸附选择性和 PX 半高峰宽见表 1。

对比例 1

将 100g X 型分子筛( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比为 2.43, 粒径为  $1.0\mu\text{m}$ , 微孔孔容为  $0.335\text{g/mL}$ , 总孔容为  $0.351\text{g/mL}$ , 介孔与大孔的孔容之和为总孔容的 4.6%, 外表面积为  $5.5\text{m}^2/\text{g}$ )置于水蒸汽分压为 0.7bar 的水蒸汽与空气混合的水蒸汽气氛中, 于  $300^\circ\text{C}$  的温度下处理 5h, 然后使用去离子水进行洗涤, 并且在  $110^\circ\text{C}$  的温度下干燥 5h, 得到改性 X 型分子筛对比样品 DB1。

由氮气物理吸附测得改性 X 型分子筛对比样品 DB1 的外表面积为  $25.4\text{m}^2/\text{g}$ , 微孔孔容为  $0.256\text{g/mL}$ , 总孔容为  $0.306\text{g/mL}$ , 介孔与大孔的孔容之和占总孔容的比例为 16.3%, 无定形物种含量为 23.5 质量%。

吸附选择性和 PX 半高峰宽见表 1。

对比例 2

将 100g X 型分子筛( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比为 2.43, 粒径为  $1.0\mu\text{m}$ , 微孔孔容为  $0.335\text{g/mL}$ , 总孔容为  $0.351\text{g/mL}$ , 介孔与大孔的孔容之和为总孔容的 4.6%, 外表面积为  $5.5\text{m}^2/\text{g}$ )置于 200mL 其 NaOH 浓度为  $1.2\text{mol/L}$ 、 $\text{SiO}_2$  浓度为  $8.0\text{g/L}$ 、十六烷基三甲基氯化铵浓度为  $0.003\text{mol/L}$  的碱性溶液中, 于  $95^\circ\text{C}$  的温度下处理 3.0h, 经用去离子水洗涤至 pH 值小于 10、在  $100^\circ\text{C}$  温度下干燥 5h 后, 再经过在  $200^\circ\text{C}$  恒温 1.5h、在  $300^\circ\text{C}$  恒温 1.5h、在  $400^\circ\text{C}$  恒温 1.5h、在  $550^\circ\text{C}$  恒温 3.0h 的焙烧后得到改性 X 型分子筛对比样品 DB2。

由氮气物理吸附测得改性 X 型分子筛对比样品 DB2 的外表面积为  $8.6\text{m}^2/\text{g}$ , 微孔孔容为  $0.328\text{g/mL}$ , 总孔容为  $0.347\text{g/mL}$ , 介孔与大孔的孔容之和占总孔容的比例为 5.5%, 无定形物种含量为 2.1 质量%。

吸附选择性和 PX 半高峰宽见表 1。

对比例 3

测定 X 型分子筛( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比为 2.43, 粒径为  $1.0\mu\text{m}$ , 微孔孔容为  $0.335\text{g/mL}$ , 总孔容为  $0.351\text{g/mL}$ , 介孔与大孔的孔容之和为总孔容的 4.6%, 外表面积为  $5.5\text{m}^2/\text{g}$ )的吸附选择性和 PX 半高峰宽见表 1。

表 1

| 实施例     | 分子筛样品  | 吸附选择性            |                  |                  | W <sub>1/2</sub> , mL |
|---------|--------|------------------|------------------|------------------|-----------------------|
|         |        | β <sub>P/E</sub> | β <sub>P/M</sub> | β <sub>P/O</sub> |                       |
| 实施例 1   | A      | 1.74             | 4.43             | 3.94             | 12.54                 |
| 实施例 2   | B      | 1.72             | 4.52             | 4.17             | 11.11                 |
| 实施例 3-1 | C-1    | 1.72             | 4.69             | 4.25             | 11.52                 |
| 实施例 3-2 | C-2    | 1.73             | 4.62             | 4.21             | 11.96                 |
| 对比例 3-3 | C-3    | 1.72             | 4.25             | 3.46             | 14.19                 |
| 实施例 4   | D      | 1.74             | 4.55             | 4.20             | 12.61                 |
| 实施例 5   | E      | 1.74             | 4.50             | 4.10             | 12.02                 |
| 实施例 6   | F      | 1.72             | 4.26             | 3.88             | 12.93                 |
| 对比例 1   | DB1    | 1.42             | 2.86             | 2.03             | 16.95                 |
| 对比例 2   | DB2    | 1.71             | 4.12             | 3.25             | 14.70                 |
| 对比例 3   | X 型分子筛 | 1.72             | 4.22             | 3.45             | 14.52                 |

表 1 中 W<sub>1/2</sub> 是传质性能的直接体现。W<sub>1/2</sub> 越小，传质性能越好，因此，实施例 1-6 的传质性能显著好于对比例 1-4。实施例 6 使用 3 段焙烧，较实施例 1-5 的 4 或 5 段焙烧升温速度过快，有机铵盐形成的有机胺经燃烧形成的局部高温会破坏 X 型分子筛，导致吸附容量和传质性能降低，吸附选择性也随之下降。吸附容量与 X 型分子筛结晶度相关。

表 1 中吸附选择性受传质性能和吸附容量综合影响。对比例 1 只使用水蒸汽处理，X 型分子筛被破坏，结晶度降低，形成大量无定形物种，这些无定形物种不仅会堵塞介孔，同时导致吸附容量显著降低，因此，其吸附选择性最差。对比例 2 仅使用碱性溶液处理 X 型分子筛，未用水蒸汽处理，介孔与大孔的孔容之和占总孔容的比例较未改性 X 型分子筛增加较少，但是焙烧过程导致 X 型分子筛被轻微破坏，导致吸附容量和传质性能降低，吸附选择性也随之下降。对比例 3 为未改性的 X 型分子筛，由于介孔和大孔结构较少，其吸附容量和传质性能较低，吸附选择性也较低。通过比较实施例 1、3-1、3-2 和对比例 3-3，

可以看出在使用碱性溶液处理 X 型分子筛时，在碱性溶液中较低含量的有机铵盐的存在是必要的且重要的，有机铵盐能提高介孔与大孔的孔容比率，进而能显著提高改性 X 型分子筛的传质性能，但是在碱性溶液中过高含量的有机铵盐对改性 X 型分子筛的传质性能和吸附容量具有负面影响。

## 实施例 7

制备包含改性 X 型分子筛的吸附剂

(1) 将 100kg X 型分子筛( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比为 2.43, 粒径为  $1.0\mu\text{m}$ , 微孔孔容为  $0.335\text{g/mL}$ , 总孔容为  $0.351\text{g/mL}$ , 介孔与大孔的孔容之和为总孔容的 4.6%, 外表面积为  $5.5\text{m}^2/\text{g}$ )置于水蒸汽分压为 0.7bar 的水蒸汽与空气混合的水蒸汽气氛中, 于  $300^\circ\text{C}$  的温度下处理 5h, 得到第一产物。

(2) 将 98kg 在步骤(1)中所得的第一产物置于 300L NaOH 浓度为  $1.2\text{mol/L}$ 、 $\text{SiO}_2$  浓度为  $8.0\text{g/L}$ 、十六烷基三甲基氯化铵浓度为  $0.003\text{mol/L}$  的碱性溶液中, 于  $95^\circ\text{C}$  的温度下处理 3.0h, 经去离子水洗涤至 pH 值小于 10,  $100^\circ\text{C}$  干燥 5h 后, 再经  $200^\circ\text{C}$  恒温 1.5h、 $300^\circ\text{C}$  恒温 1.5h、 $400^\circ\text{C}$  恒温 1.5h、 $550^\circ\text{C}$  恒温 3.0h 的焙烧后得到改性 X 型分子筛样品 g。

(3) 将 92kg 改性 X 型分子筛与 8kg 高岭土混合均匀, 放入转盘中进行滚动同时进行喷水, 使固体聚集成小球, 取粒径  $300\text{-}850\mu\text{m}$  的小球,  $80^\circ\text{C}$  干燥 10h、 $540^\circ\text{C}$  焙烧 4h, 得到吸附剂基质小球;

(4) 使用氢氧化钠和氢氧化钾混合溶液对在步骤(3)获得的小球进行原位晶化处理, 混合溶液中氢氧根离子浓度为  $1.0\text{mol/L}$ ,  $\text{K}/(\text{Na}+\text{K})$  摩尔比为 0.2, 液/固比为  $3.0\text{L/kg}$ 。于  $95^\circ\text{C}$  的温度下处理 4h 后, 用去离子水洗涤至 pH 值小于 10,  $100^\circ\text{C}$  干燥 8h。

(5) 将 130mL 在步骤(4)所得的小球装入离子交换柱中进行阳离子交换, 用  $0.18\text{mol/L}$  硝酸钡和  $0.07\text{mol/L}$  的硝酸钾混合溶液以  $8.0\text{h}^{-1}$  的体积空速于  $0.1\text{MPa}$ 、 $94^\circ\text{C}$  条件下连续交换 6h, 混合溶液总用量为 5000 毫升。离子交换完成后, 将固体于  $70^\circ\text{C}$  用 700 毫升去离子水洗涤,  $70^\circ\text{C}$  氮气气氛活化 24h, 制得的吸附剂 G,

由氮气物理吸附测得改性 X 型分子筛样品 g 的外表面积为  $10.3\text{m}^2/\text{g}$ , 微孔孔容为  $0.324\text{g/mL}$ , 总孔容为  $0.355\text{g/mL}$ , 介孔与大孔的孔容之和

占总孔容的比例为 8.7%。

使用脉冲试验评价吸附剂 G 的吸附选择性、PX 半高峰宽和甲苯吸附容量，结果见表 2。

## 5 实施例 8

根据实施例 7 的方法进行制备和评价，不同的是步骤(1)中将 X 型分子筛置于水蒸汽分压为 0.9bar 的水蒸汽与氮气混合的水蒸汽气氛中，于 500°C 的温度下处理 2h。得到改性 X 型分子筛样品 h。所制得的吸附剂 H。

- 10 由氮气物理吸附测得改性 X 型分子筛样品 h 的外表面积为 10.4m<sup>2</sup>/g，微孔孔容为 0.307 g/mL，总孔容为 0.343 g/mL，介孔与大孔的孔容之和占总孔容的比例为 10.5%。

吸附剂 H 的吸附选择性、PX 半高峰宽和甲苯吸附容量见表 2。

## 15 实施例 9-1

根据实施例 7 的方法进行制备和评价，不同的是步骤(2)中使用 NaOH 浓度为 1.6mol/L、SiO<sub>2</sub> 浓度为 12.0g/L、十二烷基三甲基氯化铵浓度为 0.01mol/L 的碱性溶液处理步骤(1)所得第一产物。得到改性 X 型分子筛样品 i-1。制得的吸附剂 I-1。

- 20 由氮气物理吸附测得改性 X 型分子筛样品 i-1 的外表面积为 12.6m<sup>2</sup>/g，微孔孔容为 0.327 g/mL，总孔容为 0.365g/mL，介孔与大孔的孔容之和占总孔容的比例为 10.4%。

吸附剂 I-1 的吸附选择性、PX 半高峰宽和甲苯吸附容量见表 2。

## 25 实施例 9-2

同实施例 7 的方法制备和评价，不同的是步骤(2)中使用 NaOH 浓度为 1.6mol/L、SiO<sub>2</sub> 浓度为 12.0g/L、十二烷基三甲基氯化铵浓度为 0.03mol/L 的碱性溶液处理步骤(1)所得第一产物。得到改性 X 型分子筛样品 i-2。制得的吸附剂 I-2。

- 30 由氮气物理吸附测得改性 X 型分子筛样品 i-2 的外表面积为 13.2m<sup>2</sup>/g，微孔孔容为 0.322 g/mL，总孔容为 0.375g/mL，介孔与大孔的孔容之和占总孔容的比例为 14.1%。

吸附剂 I-2 的吸附选择性、PX 半高峰宽和甲苯吸附容量见表 2。

对比例 9-3

同实施例 7 的方法制备和评价，不同的是步骤(2)中使用 NaOH 浓度为 1.6mol/L、SiO<sub>2</sub> 浓度为 12.0g/L、十二烷基三甲基氯化铵浓度为 0mol/L 的碱性溶液处理步骤(1)所得第一产物。得到改性 X 型分子筛样品 db3。制得的吸附剂 DB3。

由氮气物理吸附测得改性 X 型分子筛样品 db3 的外表面积为 5.8 m<sup>2</sup>/g，微孔孔容为 0.325g/mL，总孔容为 0.344g/mL，介孔与大孔的孔容之和占总孔容的比例为 5.5%。

吸附剂 DB3 的吸附选择性、PX 半高峰宽和甲苯吸附容量见表 2。

实施例 10

根据实施例 7 的方法进行制备和评价，不同的是步骤(2)中 100℃干燥 5h 后，再经 150℃恒温 1.0h、260℃恒温 1.0h、380℃恒温 1.0h、450℃恒温 1.0h、550℃恒温 4.0h。得到改性 X 型分子筛样品 j。所得吸附剂 J。

由氮气物理吸附测得改性 X 型分子筛样品 j 的外表面积为 16.8m<sup>2</sup>/g，微孔孔容为 0.325 g/mL，总孔容为 0.377 g/mL，介孔与大孔的孔容之和占总孔容的比例为 13.9%。

吸附剂 J 的吸附选择性、PX 半高峰宽和甲苯吸附容量见表 2。

实施例 11

根据实施例 7 的方法进行制备和评价，不同的是步骤(2)中使用 390L 其 NaOH 浓度为 1.2mol/L、SiO<sub>2</sub> 浓度为 8.0g/L、十六烷基三甲基氯化铵浓度为 0.003mol/L 的碱性溶液处理步骤(1)所得第一产物。得到改性 X 型分子筛样品 k。所得吸附剂 K。

由氮气物理吸附测得改性 X 型分子筛样品 k 的外表面积为 11.2m<sup>2</sup>/g，微孔孔容为 0.320 g/mL，总孔容为 0.354 g/mL，介孔与大孔的孔容之和占总孔容的比例为 9.6%。

吸附剂 K 的吸附选择性、PX 半高峰宽和甲苯吸附容量见表 2。

## 实施例 12

根据实施例 7 的方法进行制备和评价,不同的是步骤(2)中经 200°C 恒温 1.5h、300°C 恒温 1.5h、550°C 恒温 3.0h 的焙烧后得到改性 X 型分子筛样品 1。所得吸附剂 L。

- 5 由氮气物理吸附测得改性 X 型分子筛样品 1 的外表面积为 15.6m<sup>2</sup>/g, 微孔孔容为 0.307 g/mL, 总孔容为 0.360 g/mL, 介孔与大孔的孔容之和占总孔容的比例为 14.7%。

吸附剂 L 的吸附选择性、PX 半高峰宽和甲苯吸附容量见表 2。

## 10 对比例 4

根据实施例 7 的方法进行制备和评价,不同的是步骤(1)所得第一产物不经过步骤(2)处理,得到改性 X 型分子筛对比样品 db4。所得吸附剂 DB4。

- 15 由氮气物理吸附测得改性 X 型分子筛对比样品 db4 的外表面积为 25.4m<sup>2</sup>/g, 微孔孔容为 0.256 g/mL, 总孔容为 0.306 g/mL, 介孔与大孔的孔容之和占总孔容的比例为 16.3%。

吸附剂 DB4 的吸附选择性、PX 半高峰宽和甲苯吸附容量见表 2。

## 对比例 5

- 20 根据实施例 7 的方法进行制备和评价,不同的是 X 型分子筛 (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 摩尔比为 2.43, 粒径为 1.0μm, 微孔孔容为 0.335g/mL, 总孔容为 0.351 g/mL, 介孔与大孔的孔容之和为总孔容的 4.3%, 外表面积为 5.5m<sup>2</sup>/g) 不经过步骤(1)处理, 直接经步骤(2)处理后得到改性 X 型分子筛对比样品 db5。所得吸附剂 DB5。

- 25 由氮气物理吸附测得改性 X 型分子筛对比样品 db5 的外表面积为 8.6m<sup>2</sup>/g, 微孔孔容为 0.328 g/mL, 总孔容为 0.347 g/mL, 介孔与大孔的孔容之和占总孔容的比例为 5.5%。

吸附剂 DB5 的吸附选择性、PX 半高峰宽和甲苯吸附容量见表 2。

## 30 对比例 6

根据实施例 7 的方法进行制备和评价,不同的是 X 型分子筛 (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 摩尔比为 2.43, 粒径为 1.0μm, 微孔孔容为 0.335g/mL, 总

孔容为 0.351 g/mL，介孔与大孔的孔容之和为总孔容的 4.6%，外表面积为 5.5m<sup>2</sup>/g)不经过步骤(1)和(2)处理,所得吸附剂 DB6 的吸附选择性、PX 半高峰宽和甲苯吸附容量见表 2。

5                    表 2

| 实施例     | 吸附剂样品 | 吸附选择性            |                  |                  | W <sub>1/2</sub> , mL | 吸附容量, mg/g |
|---------|-------|------------------|------------------|------------------|-----------------------|------------|
|         |       | β <sub>P/E</sub> | β <sub>P/M</sub> | β <sub>P/O</sub> |                       |            |
| 实施例 7   | G     | 1.73             | 4.41             | 3.92             | 12.62                 | 184        |
| 实施例 8   | H     | 1.71             | 4.49             | 4.15             | 11.17                 | 177        |
| 实施例 9-1 | I-1   | 1.72             | 4.67             | 4.23             | 11.60                 | 185        |
| 实施例 9-2 | I-2   | 1.72             | 4.59             | 4.19             | 12.02                 | 183        |
| 对比例 9-3 | DB3   | 1.71             | 4.21             | 3.43             | 14.45                 | 184        |
| 实施例 10  | J     | 1.73             | 4.52             | 4.17             | 12.69                 | 184        |
| 实施例 11  | K     | 1.73             | 4.48             | 4.08             | 12.10                 | 182        |
| 实施例 12  | L     | 1.71             | 4.23             | 3.84             | 12.99                 | 178        |
| 对比例 4   | DB4   | 1.40             | 2.82             | 1.99             | 17.05                 | 137        |
| 对比例 5   | DB5   | 1.70             | 4.10             | 3.23             | 14.79                 | 186        |
| 对比例 6   | DB6   | 1.71             | 4.19             | 3.42             | 14.62                 | 190        |

表 2 中 W<sub>1/2</sub> 是传质性能的直接体现。W<sub>1/2</sub> 越小，传质性能越好，因此，实施例 7-12 的传质性能显著好于对比例 4-6。实施例 12 使用 3 段焙烧，较实施例 7-11 的 4 段或 5 段焙烧升温速度过快，有机铵盐形成的有机胺经燃烧形成的局部高温会破坏 X 型分子筛，导致传质性能  
10 和吸附选择性降低。

表 2 中吸附选择性受传质性能和微孔吸附容量综合影响。对比例 4 只使用水蒸汽处理，X 型分子筛被破坏，结晶度降低，形成大量无定形物种，这些无定形物种不仅会堵塞介孔，同时导致微孔吸附容量显著降  
15 低，因此，所制备的吸附剂吸附选择性最差。对比例 5 仅使用碱性溶液处理 X 型分子筛，未用水蒸汽处理，介孔与大孔的孔容之和占总孔容的比例较未改性 X 型分子筛增加较少，但是焙烧过程导致 X 型分子筛被轻微破坏，导致所制备的吸附剂吸附容量和传质性能降低，吸附选择

性也随之下落。对比例 6 为未改性的 X 型分子筛，由于介孔和大孔结构较少，所制备的吸附剂传质性能较低，吸附选择性也较低。通过比较实施例 7、9-1、9-2 和对比例 9-3，可以看出在使用碱性溶液处理 X 型分子筛时，在碱性溶液中较低含量的有机铵盐的存在是必要的且重要的，有机铵盐能提高介孔与大孔的孔容比率，进而能显著提高改性 X 型分子筛的传质性能，但是在碱性溶液中过高含量的有机铵盐对改性 X 型分子筛的传质性能和吸附容量具有负面影响。

### 实施例 13

在连续逆流的小型模拟移动床上用吸附剂 G 进行分离对二甲苯实验。

所述小型模拟移动床装置包括 24 根串联的吸附柱，每根柱长 195mm，柱内直径 30mm，吸附剂的总装填量为 3300mL。在串联的 24 根柱子首尾两端用循环泵连接构成一个封闭的环路，如图 3 所示。吸附原料、解吸剂、提取液、提余液四股进、出物料将 24 根吸附柱分成四个区段，即吸附原料(柱 15)和提余液(柱 21)之间的 7 根吸附柱为吸附区，提取液(柱 6)和吸附原料(柱 14)之间的 9 根吸附柱为提纯区，解吸剂(柱 1)和提取液(柱 5)之间的 5 根吸附柱为解吸区，提余液(柱 22)和解吸剂(柱 24)之间的 3 根吸附柱为缓冲区。整个吸附体系的温度控制为 177℃，压力为 0.8MPa。

操作过程中，分别以 1420mL/h 和 2010mL/h 的流量向上述模拟移动床中连续注入解吸剂对二甲苯和原料，并分别以 895mL/h 和 2535mL/h 的流量将提取液和提余液抽出装置。所述原料组成为：乙苯 9.3 质量%、对二甲苯 18.5 质量%、间二甲苯 45.5 质量%、邻二甲苯 17.4 质量%、非芳烃组分 9.4 质量%。

设定循环泵流量为 3720mL/h，每隔 50 秒四股物料同时向与液体流向相同的方向移动 1 根吸附柱(图 3 中，从实线至虚线位置，以此类推)。在稳定的操作状态下吸附剂 G 获得的对二甲苯的纯度为 99.83 质量%，收率为 98.33 质量%。

### 实施例 14

在小型模拟移动床装置上装填吸附剂 H，按实施例 13 的方法进行

吸附分离对二甲苯实验，稳定操作状态下获得的对二甲苯的纯度为 99.82 质量%，收率为 98.15 质量%。

#### 对比例 7

- 5       在小型模拟移动床装置上装填吸附剂 DB4，按实施例 13 的方法进行吸附分离对二甲苯实验，稳定操作状态下获得的对二甲苯的纯度为 82.26 质量%，收率为 80.65 质量%。

#### 对比例 8

- 10       在小型模拟移动床装置上装填吸附剂 DB5，按实施例 13 的方法进行吸附分离对二甲苯实验，稳定操作状态下获得的对二甲苯的纯度为 99.50 质量%，收率为 90.33 质量%。

#### 对比例 9

- 15       在小型模拟移动床装置上装填吸附剂 DB6，按实施例 13 的方法进行吸附分离对二甲苯实验，稳定操作状态下获得的对二甲苯的纯度为 99.56 质量%，收率为 93.62 质量%。

根据上述实施例 14 和对比例 7、8 和 9 可以看出，在小型模拟移动床装置上使用根据本发明的吸附剂比使用对比吸附剂获得显著更高的

- 20   对二甲苯的纯度和显著更高的对二甲苯的收率。

# 权 利 要 求

1.一种改性 X 型分子筛，其特征在于，通过氮气物理吸附法测定，其外表面积为  $9.5-19\text{m}^2/\text{g}$ ，优选为  $10-18\text{m}^2/\text{g}$ ，介孔与大孔的孔容之和为总孔容的 6-18%，优选 8%-15%；其中，所述介孔是指其孔径为 10nm 至 50nm 的孔，所述大孔是指其孔径为大于 50nm 且小于 80nm 的孔。

2.根据权利要求 1 所述的改性 X 型分子筛，其特征在于，在所述改性 X 型分子筛中， $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比为 2.21-2.55，优选为 2.25-2.4。

3.根据权利要求 1 或 2 所述的改性 X 型分子筛，其特征在于，所述改性 X 型分子筛的微孔孔容为  $0.290-0.340\text{ g/ml}$ ，优选  $0.300-0.330\text{ g/ml}$ ，总孔容为  $0.340-0.390\text{ g/ml}$ ，优选  $0.350-0.380\text{ g/ml}$ ；优选地，在所述改性 X 型分子筛中，无定形物种含量为 2-12 质量%，更优选 3.0-8.0 质量%。

4.一种用于制备改性 X 型分子筛，特别地根据权利要求 1-3 中任一所述项所述的改性 X 型分子筛的方法，其特征在于，包括如下步骤：

(1) 将 X 型分子筛置于水蒸汽气氛中进行水热处理，优选地在  $250-550^\circ\text{C}$  的温度下处理至少 0.5 h，然后进行洗涤，在干燥后得到第一产物；

(2) 将在步骤(1)中获得的第一产物置于含有 NaOH、 $\text{SiO}_2$  和有机铵盐的水溶液中，优选地在  $60-120^\circ\text{C}$  的温度下处理至少 0.5 h，然后进行洗涤，在干燥和焙烧后得到所述的改性 X 型分子筛。

5.根据权利要求 4 所述的制备方法，其特征在于，在步骤(1)中的水蒸汽气氛包含水蒸汽和惰性气体或空气，优选地惰性气体选自氮气、二氧化碳和氩气，优选地，在水蒸汽气氛中的水蒸汽分压为 0.6-1.0bar；优选地，在水蒸汽气氛下处理时间为至少 1 h、更优选至少 2 h。

6.根据权利要求 4-5 中任一所述项所述的制备方法，其特征在于，在步骤(2)中的含有 NaOH、 $\text{SiO}_2$  和有机铵盐的水溶液中，NaOH 浓度为 1.0-2.0mol/L，优选为 1.2-1.8 mol/L； $\text{SiO}_2$  浓度为 5.0-20.0g/L，优选为 6.0-18.0 g/L；和有机铵盐浓度为 0.0005-0.05mol/L，优选为 0.001-0.04 mol/L。

7.根据权利要求 4-6 中任一所述项所述的制备方法，其特征在于，在步骤(2)中所述含有 NaOH、 $\text{SiO}_2$  和有机铵盐的水溶液与所述第一产物的比值为 2-5:1，优选 3-4:1，其中，所述的含有 NaOH、 $\text{SiO}_2$  和有机铵盐的水溶液以毫升计，所述的第一产物以克计。

8.根据权利要求 4-7 中任一项所述的制备方法,其特征在于,所述有机铵盐的总碳数为 9-25,优选为 11-20,优选地选自十二烷基三甲基氯化铵、十四烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基氯化铵、十八烷基三甲基氯化铵中的一种或多种。

5 9.根据权利要求 4-8 中任一项所述的制备方法,其特征在于,在步骤(2)中,所述焙烧为  $n$  段焙烧,其中  $n \geq 4$ ,优选地每一段的恒温时间  $\geq 1.0\text{h}$ ,优选地,每一段的最高温度不超过  $550^\circ\text{C}$ 。

10 10.根据权利要求 4-9 中任一项所述的制备方法,其特征在于,在步骤(1)中所用的 X 型分子筛的  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比为 2.0-2.5,粒径为 0.6-2.5  $\mu\text{m}$ ,优选地,所用 X 型分子筛的  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比为 2.25-2.40,粒径为 0.8-1.5  $\mu\text{m}$ 。

11.根据权利要求 4-10 中任一项所述的制备方法,其特征在于,在步骤(2)中所述第一产物在含有  $\text{NaOH}$ 、 $\text{SiO}_2$  和有机铵盐的水溶液中的处理时间为至少 1h,优选至少 1.5h,处理温度为  $60-120^\circ\text{C}$ ,优选 70-15  $100^\circ\text{C}$ 。

12.一种用于芳烃同分异构体的吸附分离方法,其特征在于使用根据权利要求 1-3 所述的改性 X 型分子筛作为吸附剂,优选地所述的芳烃同分异构体选自乙苯、对二甲苯、邻二甲苯和间二甲苯。

13.一种芳烃同分异构体吸附剂,特别地对二甲苯吸附剂,其特征在于,其包含根据权利要求 1-3 中任一项所述的或通过根据权利要求 4-9 中任一项所述的方法制备的改性 X 型分子筛,优选地所述吸附剂包含 88-95 质量%的所述改性 X 型分子筛。

14.根据权利要求 13 所述的芳烃同分异构体吸附剂,其特征在于还包含 4-11 质量%的转晶 X 型分子筛和 1-3 质量%的基质。

25 15.根据权利要求 13-14 中任一项所述的芳烃同分异构体吸附剂,其特征在于通过甲苯动态吸附法测定的吸附容量为 175-186  $\text{mg/g}$ ,优选 177-184  $\text{mg/g}$ 。

16.一种用于制备根据权利要求 13-14 中任一项所述的芳烃同分异构体吸附剂的方法,其特征在于包括如下步骤:

30 (1) 将 X 型分子筛置于水蒸汽气氛中进行水热处理,然后进行洗涤,在干燥后得到第一产物;

(2) 将在步骤(1)中获得的第一产物置于含有  $\text{NaOH}$ 、 $\text{SiO}_2$  和有机铵

盐的水溶液中进行处理, 然后进行洗涤, 在干燥和焙烧后得到所述的改性 X 型分子筛;

(3) 将在步骤(2)中获得的改性 X 型分子筛与粘结剂混合、成型并焙烧, 得到成型体;

5 (4) 将在步骤(3)中所得的成型体用碱溶液处理, 以对其中的粘结剂进行原位晶化, 然后干燥;

(5) 对在步骤(4)中所得的产物进行钡离子交换和任选的钾离子交换, 然后干燥、活化得到所述芳烃同分异构体吸附剂。

17. 根据权利要求 16 所述的制备方法, 其特征在于包括如下步骤:

10 (1) 将 X 型分子筛置于水蒸汽气氛中进行水热处理, 在 250-550°C 的温度下处理至少 0.5 h, 然后进行洗涤、在干燥后得到第一产物;

(2) 将在步骤(1)中获得的第一产物置于含有 NaOH、SiO<sub>2</sub> 和有机铵盐的水溶液中, 在 60-120°C 的温度下处理至少 0.5 h, 然后进行洗涤、在干燥和焙烧后得到所述的改性 X 型分子筛;

15 (3) 将步骤(2)中获得的改性 X 型分子筛与粘结剂进行成型、干燥和焙烧, 以获得成型体, 所述成型体的形状优选小球;

(4) 将步骤(3)获得的成型体用氢氧化钠和氢氧化钾的混合溶液进行处理, 以对其中的粘结剂进行原位晶化, 然后干燥;

20 (5) 用可溶性钡盐溶液或者可溶性钡盐和可溶性钾盐的溶液对在步骤(4)获得的经干燥的成型体进行阳离子交换, 然后干燥、活化。

18. 根据权利要求 16-17 中任一项所述的制备方法, 其特征在于, 在步骤(3)中, 改性 X 型分子筛与粘结剂的质量比为 88-95:5-12; 优选地水的加入量为固体粉料总量的 6-22 质量%; 优选地干燥温度为 80-150°C; 优选地干燥时间为 0.5-20 h; 优选地焙烧温度为 500-700°C; 优选地焙  
25 烧的时间为 0.5-6.0 h。

19. 根据权利要求 16-18 中任一项所述的制备方法, 其特征在于, 在步骤(4)中, 所述混合溶液中氢氧根离子浓度为 0.1-2.0 摩尔/升, K/(Na+K) 摩尔比为 0.1-0.6; 优选地原位晶化处理的温度为 80-100°C; 优选地原位晶化处理的时间为 1.5-6.0 h。

30 20. 根据权利要求 16-18 中任一项所述的制备方法, 其特征在于, 在步骤(5)中所述可溶性钡盐选自硝酸钡和氯化钡, 和可溶性钾盐选自硝酸钾和氯化钾, 优选地所述干燥的温度为 60-130°C, 优选 70-120°C,

干燥时间为 1.0-24.0 h，优选为 3-15h；优选地所述活化在 50-120℃，优选 60-100℃ 的氮气气氛下进行 5-30 h。

21. 一种用于芳烃同分异构体的吸附分离方法，其特征在于使用根据权利要求 13-15 中任一项所述的吸附剂，优选地所述的芳烃同分异构体选自乙苯、对二甲苯、邻二甲苯和间二甲苯。